

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭61-268079

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)11月27日

H 01 L 33/00  
H 05 B 33/14

6819-5F  
7254-3K

審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 青色発光素子

⑮ 特 願 昭60-107154

⑯ 出 願 昭60(1985)5月20日

⑰ 発 明 者 坂 田 雅 昭 海老名市下今泉587-6-310

⑱ 発 明 者 加 賀 谷 進 横浜市緑区元石川町3711-7 フラット荏古田203

⑲ 発 明 者 大 塚 晃 横浜市緑区柿の木台47-20 第2ハイツ飯田102号

⑳ 出 願 人 スタンレー電気株式会社 東京都目黒区中目黒2丁目9番13号

㉑ 代 理 人 弁理士 篠原 泰司

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

青色発光素子

## 2. 特許請求の範囲

(1) n形低濃度ZnS<sub>0.99</sub>層と、このZnS<sub>0.99</sub>層内に拡散によって形成された高濃度ZnS<sub>0.99</sub>層と、この高濃度ZnS<sub>0.99</sub>層上に積層された金属電極とを備えたことを特徴とする青色発光素子。

(2) 前記高濃度ZnS<sub>0.99</sub>層は不純物としてAl, Ga, InまたはTlの如きⅢ族原子の少なくとも一つを含んでいることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の青色発光素子。

(3) 前記高濃度ZnS<sub>0.99</sub>層は600±20℃の温度で拡散処理されてなることを特徴とする特許請求の範囲(1)に記載の青色発光素子。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はZnS<sub>0.99</sub>(セレン化亜鉛)を用いた青色発光素子に関する。

(従来の技術)

従来のZnS<sub>0.99</sub>を材料とした青色発光素子は、成長ZnS<sub>0.99</sub>結晶中に格子欠陥が多数存在することに起因して結晶性が損われる等の不都合を除去するため、例えば、n形GaAs基板の上にキャリア濃度の高いn<sup>+</sup>形ZnS<sub>0.99</sub>層、該n<sup>+</sup>形ZnS<sub>0.99</sub>層よりも低キャリア濃度のn形ZnS<sub>0.99</sub>層または高抵抗ZnS<sub>0.99</sub>層を順次積層し、さらにn形GaAs基板及びn形ZnS<sub>0.99</sub>層には夫々n形オーミック電極またはSiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, アンダーコートZnS<sub>0.99</sub>等である絶縁層を介して金属層が形成されている。また、かかる青色発光素子を製造するに際し、低温において化学量論的組成を有するZnS<sub>0.99</sub>単結晶をエピタキシャル成長せしめるために、分子線エピタキシーまたは有機金属気相法等の手段が用いられる。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、GaAs基板の上にZnS<sub>0.99</sub>結晶を成長させる際両者の格子定数の相違により格子欠陥が発生し、このために素子の発光効率が低下したり、また、ZnS<sub>0.99</sub>結晶の成長中にGaAs

中の不純物またはGa, Al原子が拡散してこれらが深いエネルギー準位を形成することによって発光効率が低下せしめられて優れた発光性、例えば彩度の高い青色発光あるいは電圧・電流特性等が確保され得ず、さらにまたZnS結晶の成長装置は高価であり且つ該装置による結晶成長には長時間を要し、このため発光素子の製作コストの増大を余儀なくされるのが実情であった。本発明はかかる実情に鑑みなされたものであり、優れた発光特性、電気的特性を有すると共に製作コストの低減をも図り得る青色発光素子を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段及び作用〕

本発明による青色発光素子は、n形低濃度のZnS層と、このZnS層内に拡散により形成せしめられた高濃度のZnS層と、この高濃度ZnS層上に積層された金属電極とを備えている。従って、発光層がn形の低濃度ZnS層により構成されているためキャリア濃度は低濃度であり、高濃度キャリアの場合の如く純粋な青色発

光が妨げられることがなく且つ、該発光層は結晶の格子欠陥が極めて僅少であるので純粋な青色の発光が得られる。また、発光層のキャリア濃度の低下によるも該発光層内高濃度ZnS層と金属電極とのオーミック接合は完全になされ優れたオーミック特性が得られる。

〔実施例〕

第1図は本発明の第一実施例を示すMIS構造を有する青色発光素子の構造図である。図中、1は結晶成長または熱処理によって得られた高品質の単結晶で成りカソードルミネッセンス(CL)はまたはフォトルミネッセンス(PL)共に純粋な青色を呈し且つ不純物濃度が $1 \sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であるn形ZnS層、2は片面に例えばAl, Ga, In, Tl等の如きIII族原子の蒸着またはスパッタリング等の施されたn形ZnS層を石英アンブル中に $1 \sim 2 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で真空封入した後拡散炉にて例えば $600 \pm 20^\circ \text{C}$ で一時間程度該III族原子を拡散せしめることにより形成されるn<sup>+</sup>ZnS層、3はn形ZnS層の他

面に例えばSi, N, またはSiO<sub>2</sub>等をプラズマCVD法により形成されて成り $100 \sim 300 \text{ \AA}$ の厚みを有する絶縁層、4はn<sup>+</sup>ZnS層2の表面上に蒸着されたInが $300^\circ \text{C}$ 程度のN<sub>2</sub>雰囲気中で10分間合金せしめられて成りn<sup>+</sup>ZnS層2との間にオーミック接合を形成するn形オーミック電極、5は絶縁層3の表面上に金が $100 \text{ \AA}$ 程度の厚さで蒸着されて成る半透明電極である。

本発明による青色発光素子は上記のように構成されているから、n形ZnS層1の発光色に関し、一般にそれはキャリア濃度の増加と共に純色

青色発光が損なわれるが、該n形ZnS層は低濃度となっているためかかる不都合はなく、且つ、結晶の格子欠陥が極めて僅少であるから純粋の青色発光が得られる。即ち本発光素子の発光スペクトルを調べると、第2図に示す如く波長 $460 \text{ nm}$ 付近に青色発光のピークが見られ、長波長領域には殆んどピークが見られない。また、n形ZnS層1のキャリア濃度低下によりこのま

までは良好なn形オーミック接合はなされ得ないが、n形ZnS層1には高濃度のn<sup>+</sup>ZnS層2が形成されており層内のIII族原子の拡散により良好のオーミック接合が得られる。本実施例のn<sup>+</sup>ZnS層2の形成に際し拡散炉で $600 \pm 20^\circ \text{C}$ 、1時間という条件下で行なわれるが、温度条件をこれと異なる種々の温度として形成した場合と比較すると、第3図に示す如く、n形オーミック電極4の2点間で電圧・電流特性を調べた結果は本実施例による発光素子では良好なオーミック特性が得られるのに対し、拡散温度 $600 \pm 20^\circ \text{C}$ 以外の温度条件による場合では整流性を帯びている。さらにまた、絶縁層3をSi, N, Alを用いて $230 \text{ \AA}$ の厚さで形成しn<sup>+</sup>ZnS層2をAlを用いてこれを一時間拡散せしめた場合、発光素子の電圧・電流特性は第4図に示す如くであり、電流は電圧が $2.2 \text{ V}$ 付近から急激に鋭く立上るが、この電圧値は従来のものに比し極めて低い値となっている。一方、半透明電極5はその厚みが $100 \text{ \AA}$ 程度の場合電極として極めて良好な

取出し効率を可能ならしめる。

第5図は本発明の第二実施例を示すpn構造を有する青色発光素子構造を示し、n形ZnSe層1、n形ZnSe層2及びn形オーミック電極4は夫々第一実施例と同様に構成されるが、n形ZnSe層1の片面はp形ZnSe層6とpn接合され、該p形ZnSe層6にはp形オーミック電極7が露着形成されている。この場合にも、第一実施例と同様、発光素子の発光色は純粋な青色を呈し、またMIS構造の場合と同様発光素子の電圧・電流特性は良くなっている。尚、以上の実施例においてn・ZnSe層2を形成するに際し、n形ZnSe層1へIII族原子を拡散せしめるが、これは該n・ZnSe層2をエピタキシャル成長により形成せしめる場合に比し製造するための装置自体を簡素化できるとともに製造時間も短縮され得、またIII族原子を拡散せしめる時間を適宜変えることによってn・ZnSe層2の形成される厚さを容易に制御し得る。

(発明の効果)

上述のように本発明による青色発光素子は、その発光色が純粋な青色を呈すると共に発光効率も向上され電圧・電流特性が改善され、さらに製造コストの低減を図ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

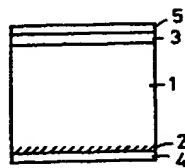
第1図は本発明による青色発光素子の第一実施例を示す構造図、第2図は第一実施例による青色発光素子の発光スペクトルの測定結果を示すグラフ、第3図は第一実施例の青色発光素子のn・ZnSe層の拡散形成温度と電圧・電流特性の関係を示すグラフ、第4図は第一実施例による青色発光素子の電圧立上り特性を示すグラフ、第5図は本発明による青色発光素子の第二実施例を示す構造図である。

1.....n形ZnSe層、2.....n・ZnSe層、3.....絶縁層、4.....n形オーミック電極、5.....半透明電極、6.....p形ZnSe層

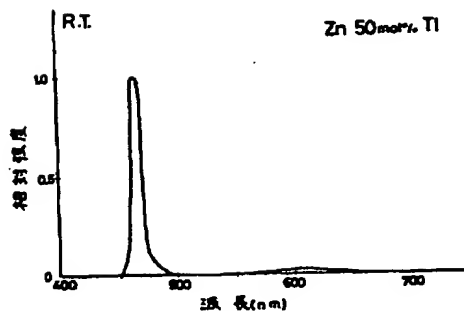
代理人 藤原泰司



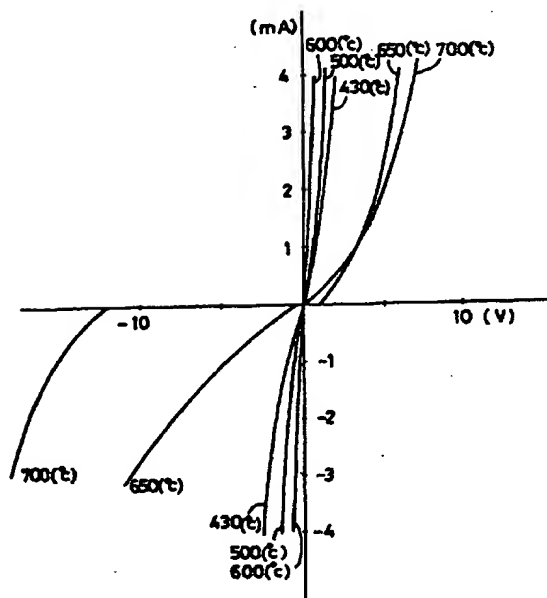
オ1図



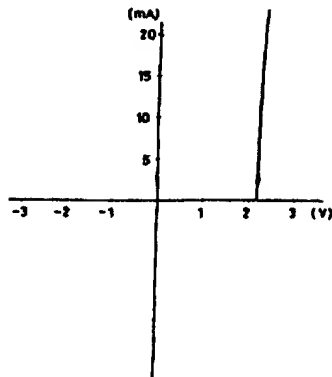
オ2図



オ3図



才 4 図



昭和61年 6月20日

許 庁 長 官 殿



1. 事 件 の 表 示 特願昭60-107154号

2. 発 明 の 名 称 青色発光素子

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人  
東京都目黒区中目黒2丁目9番13号  
(230) スタンレー電気株式会社  
代表者 手 島 透

4. 代 理 人 〒105 東京都港区新橋5の19

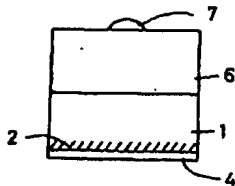
電話 東京 (432)4576

(6582)弁理士 藤 原 泰 司



5. 補 正 の 対 象  
明細書の発明の詳細な説明の欄。

才 5 図



6. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁3行目の「起因して」を「起因して」と訂正する。
- (2) 明細書第2頁4行目の「例えば、」を「例えば、」と訂正する。
- (3) 明細書第6頁13行目の「S I . N . A」を「S I . N .」と訂正する。